



Studies on the chemistry of heavy unsaturated four-membered ring compounds : synthesis, sturucture and application as ligands for transition metal complexes

著者	高梨 和憲
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 4571, 2008.3.25 "February 2008"--Cover Includes bibliographical references
発行年	2008
URL	http://hdl.handle.net/2241/111084

氏 名 (本籍)	高 ^{たか} 梨 ^{なし} 和 ^{かず} 憲 ^{のり} (茨 城 県)		
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)		
学 位 記 番 号	博 甲 第 4571 号		
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審 査 研 究 科	数理工質科学研究科		
学 位 論 文 題 目	Studies on the Chemistry of Heavy Unsaturated Four-Membered Ring Compounds: Synthesis, Structure and Application as Ligands for Transition Metal Complexes (高周期 14 族元素不飽和四員環化合物に関する研究：合成，構造，及び遷移金属錯体への展開)		
主 査	筑波大学教授	理学博士	関 口 章
副 査	筑波大学教授	理学博士	赤 阪 健
副 査	筑波大学教授	理学博士	大 塩 寛 紀
副 査	筑波大学教授	理学博士	市 川 淳 士

論 文 の 内 容 の 要 旨

高周期 14 族元素であるケイ素，ゲルマニウム，スズは炭素と同族元素であるにもかかわらず，多くの相違点が存在し，これらを理解することが典型元素化学の中核をなすと言っても過言ではない。特に，高周期 14 族元素不飽和小員環化合物は歪んだ環骨格内に反応活性な二重結合を有する為に，特異な構造・性質を示すことが明らかになってきている。本研究では，高周期 14 族元素不飽和四員環化合物を鍵反応剤として，高周期元素シクロブタジエンジアニオン，ビシクロ [1.1.0] ブタン -2,4- ジイドの合成・構造解析を行い，「芳香族性」を軸とした高周期元素と炭素の性質を解明することを目的とした。さらに，高周期元素環状アニオン種を用いて「ケイ素－遷移金属」の化学へ展開した。高周期元素シクロブタジエンジアニオン，ビシクロ [1.1.0] ブタン -2,4- ジイドを前駆体として，高周期元素シクロブタジエン遷移金属錯体，シリレン・ゲルミレン遷移金属錯体の合成に成功した。対応する炭素配位子との比較を行い，配位子としての高周期元素の構造的・電子的性質を明らかにした。

第一章では，骨格が全てケイ素，及びケイ素・ゲルマニウム混在型の高周期 14 族元素不飽和四員環化合物の合成を行い，四員環における高周期元素二重結合に由来する特異な性質を明らかにした。第二章では，骨格が全て高周期 14 族元素から成るシクロブタジエンジアニオン種の合成を行い，高周期元素シクロブタジエンジアニオンが非芳香族化合物であることを明らかにした。第三章では，ハーフサンドイッチ型炭素シクロブタジエンジアニオンアルカリ土類金属塩と高周期元素ビシクロ [1.1.0] ブタン -2,4- ジイドアルカリ土類金属塩を合成し， $E_4^{2-} \cdot M^{2+}$ の系において，骨格が炭素，ケイ素で全く異なった構造を与えることを明らかにした。第四，五，六章では，第一，二章で合成した高周期 14 族元素シクロブテン，シクロブタジエンジアニオンを前駆体として，高周期元素シクロブタジエンを配位子とした中性カルボニル錯体，アニオン性カルボニル錯体，及びサンドイッチ型錯体の合成を行った。対応する炭素シクロブタジエン錯体との比較をすることで，高周期元素シクロブタジエン配位子は炭素シクロブタジエン配位子よりも強い電子供与性を有す

ることを見いだした。また、高周期元素シクロブタジエン錯体では四員環部の大きさに由来して、中心金属との相互作用を効果的に発現させるために炭素の系とは異なる構造的性質を示すことを見出した。第七章では、第三章で合成した高周期元素ビスクロ [1. 1. 0] ブタン-2, 4-ジイドを前駆体として、カルベン錯体の高周期元素類縁体であるシリレン、及びゲルミレン遷移金属錯体の合成に成功し、この環状シリレン錯体においてホモ芳香族性が発現していることを明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

高周期 14 族元素不飽和小員環化合物は特異な性質を有することから、最近注目される研究対象である。本研究では、高周期 14 族元素四員環化合物を鍵として、高周期元素シクロブタジエンジアニオン、シクロブタジエン遷移金属錯体の合成、性質の解明を行うことで、典型元素における「芳香族性」の概念の拡張を行った。特に、高周期元素シクロブタジエンジアニオンの合成、構造解析に成功した事は「芳香族性」の本質を理解する上で非常に重要な知見を与えた。また、これまで達成できなかった高周期元素シクロブタジエンを配位子とした遷移金属錯体の化学へ展開し、系統的な研究を行うことで「高周期元素シクロブタジエン遷移金属錯体」の化学を確立したことも特筆すべきことである。本研究により、高周期元素シクロブタジエン錯体において「メタロアロマティシティー」が発現することを見出し、高周期元素環状ポリエン配位子の構造的、電子的な特徴を初めて明らかにすることに成功した。さらに環状シリレン錯体においては、高周期 14 族元素-遷移金属錯体における「ホモ芳香族性」の存在を明らかにした。これまでに「高周期 14 族元素環状化合物-遷移金属錯体」の化学は未踏の領域であり、本研究は先駆的であると判断でき、高く評価できる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。